

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

М. О. КЛИЯ

ПОЛУЧЕНИЕ РАВНОВЕСНОЙ КАПЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ
КРИСТАЛЛ — РАСТВОР

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 1 XI 1954)

Экспериментальное разрешение вопросов равновесной формы поверхности раздела кристалл — раствор требует разработки простой методики получения замкнутой системы микроскопических размеров, состоящей из одного малого кристалла, окруженного раствором, в котором он изотермически самопроизвольно менял бы свою форму, согласно принципу Гиббса — Кюри — Вульфа, в сторону формы, обладающей минимумом свободной поверхности энергии. Исходя из условий получения равновесного кристалла, рассмотренных Г. Г. Леммлейном ⁽¹⁾, при постановке экспериментального исследования самопроизвольного преобразования формы кристаллов следует осуществить: 1) получение малого объема раствора, содержащего один единственный кристалл размером около 0,01 мм; 2) изоляцию этой порции раствора с тем, чтобы по возможности предупредить выход компонентов из системы; 3) обеспечение возможности произвольно нарушать равновесие системы в обе стороны; 4) обеспечение возможности непрерывно наблюдать в микроскоп поведение кристалла в растворе и производить фото- или кинорегистрацию изменений его формы.

По идее, предложенной Г. Г. Леммлейном, была разработана следующая постановка опыта: микроскопически малые капли раствора с одним кристаллом, помещенные на предметное стекло, изолируются от окружающей атмосферы и друг от друга слоем прозрачного, вязкого, гидрофобного вещества, прикрытого покровным стеклом. Чтобы изолирующее вещество не растекалось и не выдавливалось из-под покровного стекла, препарат делается в плоской кювете, сделанной из обрезка стеклянной трубки, в виде кольца высотой около 1 мм и диаметром 10—15 мм, приклеенного к предметному стеклу. Круглое покровное стекло, по диаметру несколько меньшее внутреннего диаметра кольцевого бортика кюветы, делается из тонкого стекла.

Основной трудностью в осуществлении такого опыта оказался выбор изолирующего вещества, которое не должно растворять ни воды ни солей, предназначенных для исследования. После длинного ряда неудачных проб с различными маслами, смолами и полимеризующимися органическими веществами мы остановились на высокомолекулярном соединении — полициклогексилэтиле, синтезированном Г. С. Колесниковым ⁽²⁾. Это вещество прозрачно, почти бесцветно, весьма вязко, наиболее гидрофобно из всех веществ, имевшихся в нашем распоряжении, и, повидимому, не растворяет большинства воднорастворимых солей.

Получение микроскопических капель с раствором мы осуществляем следующим путем: 1) на дно кюветы и на покровное стекло наносится тонкий слой полициклогексилэтила, служащего изолирующим веществом; 2) затем на дно кюветы или на покровное стекло стеклянными

пульверизатором из пробирки напыскиваются капельки слегка недосыщенного раствора исследуемого вещества (размеры улавливаемых на препарат капель легко можно регулировать, меняя расстояние от пульверизатора и диаметр отверстий распыляющих трубочек); 3) после некоторого усыхания капель или их охлаждения в них появляются кристаллы (появление кристаллизации в каплях контролируется наблюдением в микроскоп или определяется по времени на основании предварительных опытов); 4) в момент появления кристаллов в каплях препарат накрывается покрывным стеклом.

Пока препарат с каплями раствора еще не накрыт, можно в известных пределах регулировать относительный объем кристаллов, получающихся в капле при усыхании раствора, увеличением концентрации раствора, подсушкой препарата и т. п. С момента покрытия препарата стеклом капли с кристаллами оказываются полностью изолированными, и дальнейшее испарение воды прекращается. Выросшие кристаллы остаются окруженными «насыщенным» раствором, и дальнейшие изменения формы кристалла могут происходить уже только за счет самопроизвольной перекристаллизации. Среди множества капель, попавших в препарат, всегда можно найти достаточное число таких, в которых возникло только по одному кристаллу. Если в одной капле возникло несколько кристалликов, то постепенно меньшие из них растворяются, а самый крупный нарастает, и в конце концов остается только один кристалл. К этому моменту кристалл обычно уже имеет почти равновесную форму и далее изменяется очень незначительно. Однако при очень большой продолжительности опыта и весьма малых размерах капли имеется некоторая опасность нарушения равновесия системы раствор — кристалл.

Таким образом, система раствор — кристалл в описываемой постановке опыта, строго говоря, должна рассматриваться как система квазизамкнутая. Тем не менее, если скорость преобразования формы кристалла будет намного превышать скорость выхода компонентов из системы, такая квазизамкнутая система может обеспечить получение кристаллов равновесной (или весьма близкой к равновесной) формы.

Для проверки этого положения мы поставили опыты преобразования формы не в изотермических условиях, а в условиях весьма медленного непрерывного повышения или понижения температуры опыта с изменениями температуры на 1—3° за сутки. В этом случае, если преобразование формы кристаллика происходит в течение 3—5 час., результат оказывается практически одинаковым в обоих случаях, т. е. кристалл приобретает одну и ту же форму в условиях весьма медленного нарастания или в условиях весьма медленного растворения. Такой результат опытов позволяет нам принять получающуюся форму за равновесную. Следует только отметить, что этого можно достигнуть лишь в опытах с кристалликами микроскопических размеров, находящимися в малом объеме раствора, концентрация которого по всему объему процессами диффузии поддерживается равномерной и в котором, благодаря микроскопически малым размерам капельной системы, не происходит гравитационного расслаивания и нарушения однородности раствора.

Серьезным недостатком метода, с нашей точки зрения, является упомянутая выше не абсолютная замкнутость системы кристалл — раствор, изолируемой третьим веществом, которое неизбежно взаимодействует в той или иной степени с изучаемой системой. Это особенно сильно сказывается именно в случае микроскопических капельных систем, удельная поверхность которых очень велика. Даже применяя полициклогексилэтил, мы через несколько суток после начала опыта в некоторых случаях наблюдали незначительное увеличение объема твердой фазы в капле, что свидетельствует о поглощении воды изолирующим веществом. Кроме того, довольно часто наблюдается самопроизвольное сползание капли раствора с кристалла. Во избежание этого следует выбирать каплю с

кристаллом, занимающим около одной десятой объема капли и никак не влияющим на ее форму.

В первых опытах, давших возможность судить о самопроизвольности процесса перекристаллизации, мы изучили поведение нескольких кри-

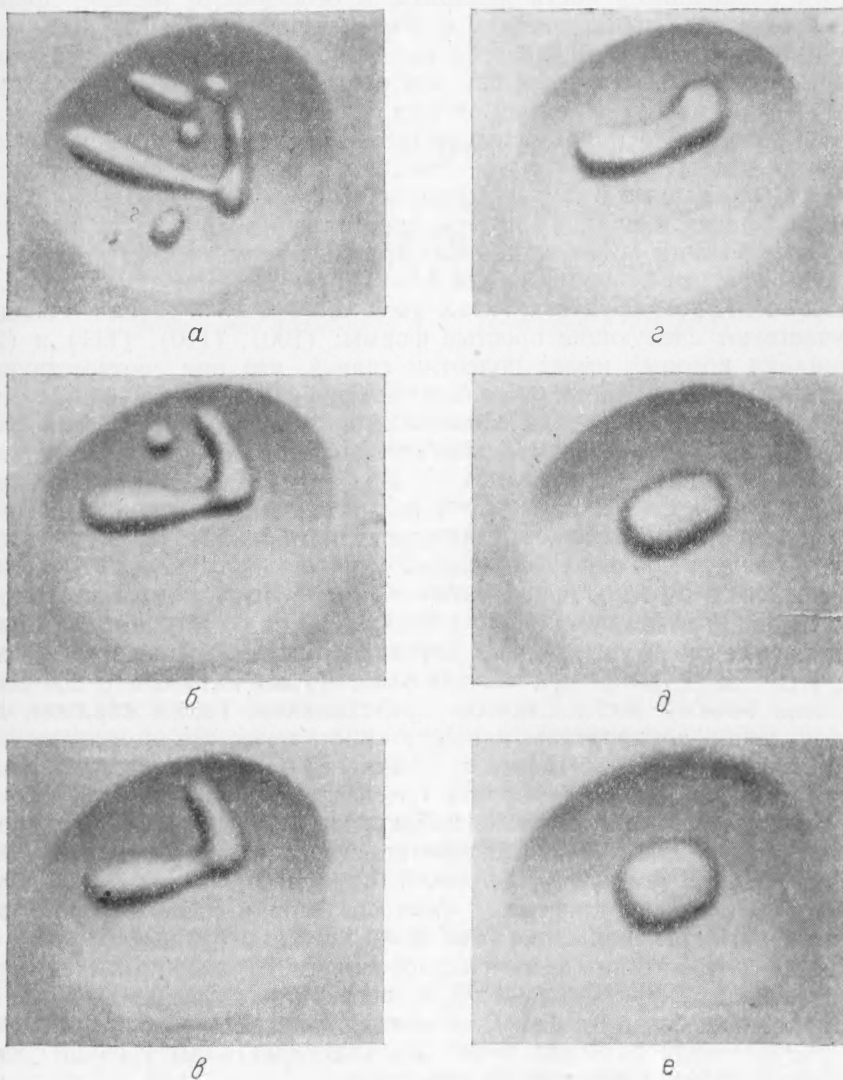


Рис. 1. Кадры из микрокинофильма, иллюстрирующие преобразование кристаллов хлористого аммония в замкнутой капельке раствора NH_4Cl , происходящее в условиях медленно повышающейся температуры (от 18 до 20°); $\times 450$. Интервалы времени: от *a* до *б* — 20 мин., от *б* до *в* — 15 мин., от *в* до *г* — 30 мин., от *г* до *д* — 3 часа, от *д* до *е* — 4 часа

сталлов, находящихся в одной капле. В качестве основных объектов были взяты NH_4Cl и AgNO_3 , обладающие весьма высокой растворимостью. Регистрация изменений кристаллов велась при помощи покадровой микрокиносъемки (см. рис. 1). К моменту накрывания препарата, т. е. в момент прекращения испарения капли, NH_4Cl или AgNO_3 выкристаллизовывается в виде неправильного скелетного образования — дендрита. Этот момент на киноплёнке по условиям опыта зафиксировать не удается.

Сейчас же после изоляции капли неравновесная форма роста кристаллов начинает быстро преобразовываться, и обычно дендрит распадается по веточкам на несколько самостоятельных кристалликов (рис. 1а). Аналогичную картину самопроизвольного распада дендрита в свое время описал Е. С. Федоров⁽³⁾ и недавно Д. Д. Саратовкин⁽⁴⁾.

Хотя распавшиеся части дендрита, в особенности мелкие, довольно скоро приобретают изометричные формы, близкие к равновесным, между ними путем диффузии начинается массовый обмен, и так как растворимость меньших кристаллов выше, чем растворимость больших, то происходит непрерывное уменьшение первых и увеличение вторых (рис. 1а, б). В конечном счете в капле остается один кристалл, который включает в себя весь объем твердой фазы (рис. 1в). Если оставшийся кристалл не имеет еще изометричной и равновесной формы, то постепенно, путем переноса вещества с одних частей кристалла на другие, он принимает форму, все более и более приближающуюся к равновесной (рис. 1г — е). При этом процесс преобразования формы прогрессивно замедляется.

В равновесной огранке кристалликов хлористого аммония, повидимому, участвуют следующие простые формы: (100), (110), (111) и (211), комбинация которых имеет полсотни граней, что при соответствующем развитии граней придает кристаллам почти шарообразный облик. Кроме того, все вершины и ребра кристалла, очевидно, оказываются слегка притупленными complicationными гранями более сложных индексов. Облик кристаллов азотнокислого серебра в одном и том же препарате изменяется от капли к капле. Это обстоятельство связано с различной ориентировкой кристаллов, образованных комбинацией граней ромбического тетраэдра, призмы и пинакоида.

Независимо от того, проводился ли опыт в изотермических условиях или в условиях весьма медленного понижения или же весьма медленного повышения температуры, во всех случаях в капле, содержавшей несколько кристалликов, оставался только один, объем которого увеличивался сообразно объему «поглощенных» кристалликов. Таким образом, даже при понижении температуры меньшие кристаллики все же растворялись, а при повышении больший все же нарастал за счет растворения меньших. Следовательно, при условии обеспечения достаточно малого градиента температуры возможно наблюдать самопроизвольный процесс перекристаллизации и в обстановке не строго постоянной температуры опыта. Градиент температуры должен быть таким, чтобы скорость установления равновесия кристалл — раствор была больше скорости роста (растворения) кристалла при этом температурном градиенте.

Полное завершение опыта сильно зависит от абсолютных размеров конкурирующих кристалликов. Если перекристаллизации подвергаются кристаллики не более 0,005 мм, то процесс заканчивается при комнатной температуре через 4—8 час. Более крупные кристаллы требуют для завершения процесса уже нескольких суток.

Мы не рассматриваем здесь полученных нами равновесных форм кристаллов других веществ.

В заключение приношу глубокую благодарность проф. Г. Г. Леммлейну, осуществлявшему руководство на всех стадиях выполнения данной работы, и проф. Г. С. Колесникову, предоставившему в наше распоряжение синтезированное им вещество.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
17 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Г. Леммлейн, ДАН, 98, № 6, 973 (1954). ² Г. С. Колесников, Исследования в области полнариленаминов. Автореф. диссерт., ИОХ АН СССР, М., 1953.
³ Е. С. Федоров, Изв. АН, 15, 519 (1901). ⁴ Д. Д. Саратовкин, Дендритная кристаллизация, М., 1953. ⁵ Г. Г. Леммлейн, ДАН, 89, № 2, 283 (1953).